#### WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34568 D21C 1/00, 3/00, 11/00 A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

15. Juni 2000 (15.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/07441

- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 1999 (05.10.99)
- (30) Prioritätsdaten:

198 56 582.8

8. Dezember 1998 (08.12.98) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RHODIA ACETOW GMBH [DE/DE]; Engesserstrasse 8, D-79108 Freiburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARSTENS, Ties [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 23, D-79268 Bötzingen (DE). KLUPSCH, Rüdiger [DE/DE]; Papenwisch 17, D-22927 Grosshansdorf (DE). KORDSACHIA, Othar [DE/DE]; Schulstrasse 33, D-22113 Oststeinbek (DE). PULS, Jürgen [DE/DE]; Kreutzkamp 19b, D-21465 Reinbek (DE).
- (74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 86 03 29, D-81630 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI. CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: METHOD OF OBTAINING ALPHA DISSOLVING PULP FROM CHIPS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON CHEMIEZELLSTOFF AUS HACKSCHNITZELN

#### (57) Abstract

The invention relates to a method of obtaining alpha dissolving pulp from wood chips by steam pressure treatment and subsequent removal of the hemicelluloses and the lignin. The inventive method is characterized in that the chips are impregnated with an aqueous solution of a phenolic compound, the impregnated chips are subjected to a steam pressure treatment at a saturated steam temperature of approximately 160 to 230 °C and the hemicelluloses and the lignin are removed. The hemicelluloses are advantageously removed by soaking with an aqueous medium. The lignin is then extracted with an aqueous alkaline solution. The inventive method provides a simple and inexpensive means for producing high quality alpha dissolving pulp.

#### (57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Gewinnung von Chemiezellstoff aus Hackschnitzeln von Holz mit einer Dampfdruckbehandlung und anschließender Entfernung der Hemicellulosen sowie des Lignins. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Hackschnitzel mit einer wäßrigen Lösung einer phenolischen Verbindung imprägniert, die imprägnierten Hackschnitzel bei einer Sattdampftemperatur von etwa 160 bis 230 °C einer Dampfdruckbehandlung unterzogen und die Hemicellulosen sowie das Lignin entfernt werden. Die Hemicellulosen werden vorteilhafterweise durch Einwirkung eines wäßrigen Mediums entfernt. Anschließend wird das Lignin mit einer wäßrigen alkalischen Lösung extrahiert. Dieses Verfahren ist einfach und wirtschaftlich zu führen und führt zu einem hochwertigen Chemiezellstoff.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
АT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten voi
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	211	
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

#### Verfahren zur Gewinnung von Chemiezellstoff aus Hackschnitzeln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Chemiezellstoff aus Hackschnitzeln von Holz mit einer Dampfdruckbehandlung und anschließender Entfernung der Hemicellulosen sowie des Lignins.

Hohe Ligninanteile finden sich angereichert in den Mittellamellen zwischen den Holzfasern. Dadurch wird die Steifheit von Holz bewirkt. Der maximal zulässige Gehalt an Lignin nach einem Holzaufschluß vor Einleitung der Bleiche im großtechnischen Maßstab wird mit einer κ-Zahl von 40 angegeben.

Bei den klassischen Holzaufschlußverfahren (Sulfat-, Sulfit-Verfahren) wird das Lignin chemisch gespalten, und hauptsächlich werden die Spaltprodukte (Ligninsulfonsäuren) aufgelöst. Hierbei beruht die Extrahierbarkeit des Lignins auf zwei Effekten, nämlich der Spaltung der Aryl-Alkyletherbindungen und der Erhöhung der Löslichkeit in Wasser oder Alkali. Die Nachteile dieser klassischen Zellstoffprozesse sind hauptsächlich die Umweltbelastung durch gasförmige Schwefelverbindungen und die relativ hohen Betriebskosten. Letztere sind nicht zuletzt durch die Nebenbetriebe zur Aufarbeitung der Lauge und der Abwasser- bzw. Abfallströme bedingt. Die konventionellen Verfahren kommen ohne den Einsatz von schwefelhaltigen Verbindungen nicht zu einer Abtrennung des Lignins; dies ist mit Geruchsbelästigungen verbunden.

Anlagen nach den konventionellen Verfahren sind unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten erst ab Jahreskapazitäten von mehr als 500 000 Tonnen zu betreiben. Die Chemiezellstoffproduktion nimmt dabei neben der Papierzellstoffproduktion nur einen geringen Anteil von 1 - 2 % der Kapazität ein. Andererseits wünscht sich jeder Chemiezellstoffverarbeiter auf seine Belange hin maßgeschneiderte Zellstoffe, möglichst in verschiedenen Abstufungen der Qualitäten.

-2-

Anders als beim Papierzellstoff (Papier, Karton, Fluff) sind für den Chemiezellstoff die chemischen Eigenschaften und nicht die physikalischen Eigenschaften der Zellstoffasern maßgebend, da die Struktur der Fasern im Prozeß der chemischen Zellstoffverarbeitung ohnehin gebrochen wird. Bei den Chemiezellstoffen kommt es noch mehr als bei den Papierzellstoffen auf die quantitative Entfernung des Lignins an. Außerdem spielen folgende Kriterien eine Rolle: Reinheit der Cellulose, Polymerisationsgrad und -verteilung; Weißgrad und die Quellbarkeit in NaOH.

Ein Nachteil der industriell eingeführten Zellstoffverfahren ist der Verlust der Reaktivität infolge der Trocknung. Sogenannter "never-dried pulp" ist dagegen hochreaktiv.

Es sind andererseits Verfahren bekannt, bei denen Lignocellulosematerial in zerteilter Form in ein Druckgefäß gepackt wird, das Druckgefäß mit komprimiertem Wasserdampf gefüllt wird und der Druck unter Ausstoß des plastifizierten Lignocellulosematerials aus dem Druckgefäß plötzlich reduziert wird. Dieser Stand der Technik wird oft als Dampfexplosion ("Steam-Explosion") bezeichnet und ist in einer Vielzahl von Patenten festgehalten, die sich in erster Linie auf die technische Auslegung und auf die grundsätzlichen Verfahrensweisen beziehen. Die meisten Studien wurden mit Holz als Rohstoff durchgeführt. Der Schwerpunkt lag in der Mehrzahl der Fälle auf der Optimierung des Severity-Faktors (Integral aus dem Produkt von Dampftemperatur und Einwirkzeit). Die Herstellung von Chemiezellstoff ist beispielsweise in den EP-B-0 434 851, CA 1 267 407 und CA 1 141 376 beschrieben.

Bei den bekannten Dampfexplosions-Verfahren sind zur Überschreitung der Erweichungstemperatur des Lignins und der Polyosen Drücke ab 20 bar üblich. Die mit diesen hohen Drucken verbundenen hohen Dampftemperaturen von über 200 °C bedingen einerseits einen starken Kettenabbau der Cellulose, andererseits führen sie zu einer Kondensation des Lignins, welche ihrerseits zu einer schlechten Extrahierbarkeit führt. Ferner wird aufgrund der entsprechenden kurzen Behandlungszeiten eine kontrollierte Prozeßführung erschwert. Ein Eindringen des Dampfes in kristalline Berei-

-3-

che der lignocellulosischen Struktur ist unwahrscheinlich; insofern sind dort Modifizierungen nicht möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs bezeichnete Verfahren so weiterzubilden, daß eine einfachere und wirtschaftlichere Herstellung von Chemiezellstoff möglich wird.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Hackschnitzel mit einer wäßrigen Lösung einer phenolischen Verbindung imprägniert werden, die imprägnierten Hackschnitzel bei einer Sattdampftemperatur von etwa 160 bis 230°C einer Dampfdruckbehandlung unterzogen werden und die Hemicellulosen sowie das Lignin entfernt werden.

Nachfolgend soll die Erfindung näher erläutert werden:

Im Rahmen der Erfindung werden vorzugsweise feuchte Hackschnitzel beliebiger Holzarten eingesetzt. Dies können sowohl außertropische als auch tropische Laub- und Nadelhölzer sein. Der Wassergehalt der jeweiligen Hackschnitzel kann beispielsweise zwischen etwa 70 und bei nahe 0 Masse-% nach intensiver Trocknung liegen. Ein Wassergehalt von etwa 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere etwa 25 bis 50 Gew.-%, wird bevorzugt. Ein niedrigerer Wassergehalt begünstigt die nachfolgende erläuterte Imprägnierung mit der wäßrigen Lösung einer phenolischen Verbindung. Das Ausgangsholzmaterial wird in geeigneter Form zerkleinert. Hierzu können übliche Hacker eingesetzt werden. Der Zerkleinerungsgrad spielt im Rahmen der Erfindung keine kritische Rolle. Kleinere Hackschnitzel haben den Vorteil, daß die angesprochene Imprägnierung schneller abläuft und auch die Dampfdruckbehandlung vorteilhafter vollzogen werden kann.

Im ersten wesentlichen Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die angesprochenen Hackschnitzel mit einer wäßrigen Lösung einer phenolischen Verbindung imprägniert. Voraussetzung ist es, daß die Verbindung möglichst leicht einer einzelnen elektrophilen Substitution zugänglich ist. Dem Fachmann sind vielfältige phenoli-

\_4.

sche Verbindungen bekannt. Ihre besondere Eignung läßt sich anhand einfacher Handversuche feststellen. Eine wesentliche Rahmenbedingung, die die phenolischen Verbindungen vorzugsweise einhalten sollten, besteht darin, daß sie eine unerwünschte Kondensation des Lignins bei der Dampfdruckbehandlung vermindern bzw. weitgehend ausschließen sollten. Diese Anforderungen werden beispielsweise erfüllt von folgenden phenolischen Verbindungen: β-Naphthol, 2,5-Xylol, o-Kresol, Phenol, Anthrachinon, Catechol und dergleichen. Vorzugsweise werden die Hackschnitzel mit einer etwa 0,1 bis 3 gew.-%igen wäßrigen Lösung der jeweiligen phenolischen Verbindung imprägniert, insbesondere mit einer entsprechenden Lösung von β-Naphthol. Dabei erfolgt die Imprägnierung vorzugsweise so weitgehend, daß etwa 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere etwa 2 bis 4 Gew.-% phenolische Verbindung, bezogen auf atro Hackschnitzel, in den imprägnierten Hackschnitzeln vorliegen. Für die Imprägnierung ist keine besondere Einrichtung erforderlich.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, der Imprägnierlösung zusätzlich eine Säure in einer Menge von etwa 0,03 bis 2,0 Gew.-% einzuverleiben, insbesondere 4-Hydroxy-Benzoesäure und/oder Ameisensäure. Der Zusatz von Säure bewirkt eine Verschärfung der Aufschlußbedingungen. Darüber hinaus zeigt die 4-Hydroxy-Benzoesäure eine Unterstützung der phenolischen Verbindung im Hinblick auf die vorstehend angesprochene Funktion. Die 4-Hydroxy-Benzoesäure wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% und die Ameisensäure vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% in der Imprägnierlösung eingesetzt.

Die imprägnierten Hackschnitzel werden anschließend einer Dampfdruckbehandlung bei einer Sattdampftemperatur von etwa 160° bis 230°C unterzogen. Vorzugsweise liegt die Sattdampftemperatur im Bereich von etwa 180 bis 220°C. Eine zu niedrig angesetzte Sattdampftemperatur führt dazu, daß der Ligninanteil später nicht in dem gewünschten Umfang entfernt werden kann. Wird eine zu hohe Temperatur gewählt, dann beeinträchtigt dies die Qualität der Fasern des angestrebten Chemiezellstoffes. Die Dampfdruckbehandlung kann in einem üblichen Dampfdruckdefibrator durchgeführt werden (so einem der Handelsbezeichnung "SUNDS-DEFIBRATOR vom Modell Typ D (vertrieben von der Firma Defibrator AB, Schweden)). Geeignet ist bei-

-5-

spielsweise auch ein Laboratoriumsdefibrator der Firma Martin Busch und Sohn, Schambeck, Deutschland, bestehend aus einem zylindrischen Gehäuse mit beheizbarem Mantel. Im Innenraum (ca. 10 l Volumen) befindet sich ein Rotor mit vier Flügeln sowie fünf Gegenmessern auf der Innenwand, zwischen denen das gedämpfte Holz am Ende der Behandlungszeit jeweils etwa 10-60 s mechanisch zerfasert wird. Sie erfolgt vorzugsweise während einer Zeitspanne von etwa 5 bis 30 min, insbesondere etwa 10 bis 20 min.

Um den reinen Chemiezellstoff zu gewinnen, müssen die Hemicellulosen und der Ligninanteil entfernt werden. Dies kann in vielfältiger Weise erfolgen. Die Extraktion des Lignins und der Hemicellulosen aus den dampfdruckbehandelten Hackschnitzeln kann durch Wasserdampf bzw. heißes Wasser, durch organische Lösemittel bzw. durch deren Gemische und durch Kombination der Wirkungen von Wasserdampf und organischen Lösemitteln durchgeführt werden. Die Extraktion hat zur Aufgabe, Lignin und Hemicellulosen weitgehend zu entfernen. Hierzu können alle in der Technik bekannten Apparate zum Abtrennen von in Flüssigkeiten löslichen Feststoffen von einem darin unlöslichen Feststoff zur Anwendung kommen. Dabei kann auch in den Apparaten mit erhöhtem Druck gearbeitet werden. Ebenso kann es angezeigt sein, das zu extrahierende Gut und das Extraktionsmittel im Gegenstrom zu führen.

Vorzugsweise werden im Verfahrensschritt der Extraktion das Lignin und die Hemicellulosen voneinander getrennt. Daher muß bei der Auswahl der Extraktionsflüssigkeit darauf geachtet werden, daß sich Hemicellulosen gut in heißem Wasser lösen, Lignin dagegen besser in Lösemitteln mit einem d-Wert nach der Hildebrandschen Löseparameter-Skala von 10 < d < 12. Hierunter fallen alle Verbindungen, die eine (an)lösende oder weichmachende Wirkung auf Lignin haben, insbesondere solche, die einen Hildebrandschen Löseparameter d von etwa 9 bis 13, insbesondere von etwa 10 bis 12, aufweisen. Als Lösemittel für Lignin kommen Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren, wie Amine, Alkohole, Phenole, Mercaptane, und Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren, wie Ether, Dimethylsulfoxid (DMSO), Tetrahydrofuran (THF) in Frage. Ethylencarbonat, Ethylenglycolmonomethylether, Carbowax, Dioxan, Ace-

-6-

tonmethylcellusäure sind bevorzugt. Ferner lassen sich auch Propylencarbonat, Formamid, Dimethylformamid, Pyridin anführen.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, nach der erfindungsgemäßen Dampfdruckbehandlung die Maßnahmen des Entfernens der Hemicellulosen durch Waschen mit einem einfachen wäßrigen Medium, insbesondere einfachem Wasser, vorzunehmen und anschließend den Ligninanteil des erhaltenen feuchten Faserstoffes mit einer wäßrigen alkalischen Lösung zu extrahieren. Als wäßrige alkalische Lösung wird vorzugsweise eine Alkalihydroxidlösung, insbesondere eine Natriumhydroxidlösung, herangezogen. Dabei werden etwa 4 bis 12 Gew.-%, insbesondere etwa 7 bis 9 Gew.-% Alkalihydroxid, bezogen auf atro Faserstoff, herangezogen.

Insbesondere kann auch so verfahren werden, daß der mit Dampfdruck behandelte feuchte Faserstoff mit Wasser/Ethanol (Gewichtsverhältnis: 1:1) extrahiert wird, die Cellulose bzw. der Zellstoff abfiltriert wird, der Alkohol abdestilliert wird, wobei Lignin ausfällt und die Hemicellulosen in wäßrigem Medium gelöst zurückbleiben, aus dem sie gegebenenfalls isoliert werden.

Die Abtrennung des Lignins von den Hemicellulosen gestattet dessen weitere vorteilhafte Verwendung als Rohstoff zum Beispiel für die Erzeugung von Harzen oder PU-Schäumen. Auch die Hemicellulosen lassen sich chemisch nutzbringend weiterverarbeiten, wobei insbesondere die Herstellung von Xylit zu erwähnen ist.

Um die Anforderungen an einen hochwertigen Chemiezellstoff zu erfüllen, wird das der Extraktion unterzogene feuchte Fasermaterial einer Lignin entfernenden Bleiche unterzogen, wie sie im Stand der Technik bekannt ist.

Im Rahmen der Erfindung ist es regelmäßig erforderlich, den Zellstoff einer Bleichbehandlung zu unterziehen. Nachfolgend soll, ohne das hierin eine Beschränkung gesehen werden soll, ein geeignetes Verfahren zur weitergehenden Bleichbehandlung beschrieben werden:

-7-

Ausgehend von einem mit Sauerstoff vorgebleichten Dampfdruckzellstoff wird eine chlorfreie Bleichsequenz angewendet, mit welcher die Spezifikationen für Chemiezellstoff erreicht werden. Da allein mit Peroxid oder auch mit einer sauerstoffverstärkten Peroxidbleiche die Kappazahl nicht ausreichend gesenkt werden kann, wie sich in Veruschen zeigte, wurde zusätzlich eine Ozonbleichstufe eingeschaltet. Mit deren Hilfe es möglich ist, die Kappazahl auf Werte unter 1 zu senken. Als Ausgangsmaterial für die Bleiche dient ein bei 200°C aufgeschlossener Dampfdruckfaserstoff, der mit Sauerstoff gebleicht wurde. Dessen Ausgangskappazahl liegt unter 10 und die Viskosität bei 520 ml/g (angewandte Methode: Weißgrad nach TAPPI, Viskosität gemäß SCAN-CM 15:88).

Der Zellstoff wird zunächst in einer sauerstoffverstärkten Peroxidstufe im alkalischen Medium auf Kappawerte zwischen etwa 3 und 4 gebleicht. Zuvor werden in einer Komplexbildnerbehandlung mit EDTA/atro Stoff Schwermetalle aus dem Zellstoff entfernt, die andernfalls in der Peroxidbleiche zu einem erheblichen Abbau der Cellulose führen könnten. Die Bleiche wird im Autoklaven bei 90°C und 8 bar Sauerstoffdruck durchgeführt. Der NaOH-Einsatz beträgt 3 %, bezogen auf den trockenen Zellstoff. Der Weißgradanstieg und Absenkung der Kappazahl verringern sich ab 1,5 % Peroxideinsatz deutlich, so daß diese Menge möglichst nicht überschritten werden sollte. Es wird bereits mit 1 % Peroxid die in dieser Bleichstufe maximal mögliche Delignifizierung nahezu erreicht. Darüber hinaus sinkt mit Erhöhung der Peroxidmenge die Viskosität des Zellstoffs beinahe linear ab. In allen weiteren Bleichuntersuchungen wird daher in der OP-Stufe (sauerstoffverstärkte Peroxidstufe) stets mit 1 % Peroxid gearbeitet.

Im Anschluß an die OP-Stufe wird der Stoff mit Ozon gebleicht. Ozon ist aufgrund seiner starken oxidierenden Wirkung in der Lage, auch höherkondensierte Ligninstrukturen aufzubrechen. Wenn nicht bereits in der Ozonstufe selbst eine ausreichende Delignifizierung eintritt, so wird doch die Zugänglichkeit für eine anschließende Peroxidbleiche erheblich verbessert. Im Anschluß an die Ozonstufe werden alle Stoffproben einheitlich mit 1 % Peroxid bei 80°C zwei Stunden lang endgebleicht. Der

-8-

NaOH-Einsatz beträgt 1,25 %. Vor der abschließenden Peroxidbleiche wird nochmals eine Komplexbildnerbehandlung mit 0,4 % EDTA durchgeführt.

Aus den obigen präzisen Ausführungen lassen sich abstrahiert folgende vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellen: Vorzugsweise erfolgt das Bleichen im Rahmen einer chlorfreien Bleichsequenz, bei der insbesondere Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxid herangezogen werden. Mit besonderem Vorteil wird folgende Bleichsequenz eingehalten: 1. Alkalisauerstoffstufe (O), 2. Komplexbildnerbehandlung (Q), 3. sauerstoffverstärkte Peroxidbehandlung (OP), 4. Ozonbleichstufe (Z), 5. Komplexbildnerbehandlung (Q) und 6. abschließende Peroxidbeichstufe (P).

Die in der oben beschriebenen Weise erfindungsgemäß, insbesondere mit abschließender Bleichbehandlung, erhaltenen Zellstoffe sind von hohe Qualität. Sie lassen sich beispielsweise mit großem Vorteil zur Herstellung von Viskose, Lyocell-Fasern, Filamenten, Celluloseether und Celluloseester einsetzen.

Die Erfindung soll anschließend anhand von Beispielen weitergehend erläutert werden:

#### Beispiel 1:

Es wurden 100 g Buchen-Industriehackschnitzel mit 50 % Feuchtigkeit (bezogen auf Trockengewicht) mit 500 ml einer 1 % β-Naphthol enthaltenden wäßrigen alkoholischen Lösung (mit einem Gehalt an 3,0 Vol.-% Ethanol) imprägniert. Die Imprägnierung erfolgte bei Normaldruck während 24 Stunden bei einer Temperatur von 40°C. Die imprägnierten Hackschnitzel wurden in einem Dampfdruckrefiner der Marke SUNDS-DEFIBRATOR (Modell: Typ D) bei 16,0 bar Sattdampfdruck und bei einer Verweilzeit von 15 min behandelt. Anschließend wurde der aus den Hackschnitzeln erhaltene Faserstoff mit Wasser gründlich gewaschen und darauf auf etwa 35 % Feststoffgehalt getrocknet.

-9-

Das durch den Dampfdruckaufschluß in kleinere, alkalilösliche Einheiten überführte Lignin wurde durch Extraktion mit Natronlauge aus dem feuchten Faserstoff herausgelöst. Es wurden 8 % NaOH, bezogen auf atro Faserstoff, bei einer Temperatur von 90°C und einer Stoffdichte von 10 Gew.-% eingesetzt. Die Dauer der Extraktion betrug 1 h. Anschließend wurde der Faserstoff mit Wasser alkalifrei gewaschen.

Beispiel 2:

Das Beispiel 1 wurde mit der Abänderung wiederholt, daß der Imprägnierlösung zusätzlich 1 Gew.-% 4-Hydroxy-Benzoesäure und/oder 0,1 Gew.-% Ameisensäure zugefügt wurde.

Beispiel 3:

Um den größten Teil des in dem anfallenden Faserstoff enthaltenen Restlignins zu entfernen, wurde der Faserstoff einer alkalischen Sauerstoffbleiche unterzogen. Hierbei wurden folgende Verfahrensparameter eingehalten: 5 % NaOH-Einsatz/atro Faserstoff, 8 bar Sauerstoffdruck, Temperatur 80°C, Verweilzeit 1 h sowie 0,25 % MgSO<sub>4</sub>/atro Stoff zur Verminderung des Kohlenhydratabbaues.

Um die Spezifikationen für Chemiezellstoffe zu erfüllen, erwies sich die Bleichsequenz (OP)ZP als geeignet. Dabei wurden folgende Stufen vollzogen: sauerstoffverstärkte Peroxid-, Ozon- und Peroxid-Stufe, wobei vor den beiden Peroxid-Stufen jeweils eine Komplexbildnerbehandlung unter den folgenden Bedingungen durchgeführt wurde:

1. Peroxidstufe: 3 % Stoffdichte; 0,25 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,4 % EDTA 60 °C, Einwirkzeit 30 min

2. Peroxidstufe: 3 % Stoffdichte; 0,25 %

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 % EDTA

-10-

Anschließend wurden die komplexierten Schwermetalle mit Wasser ausgewaschen.

Die in den vorstehenden Beispielen 2 und 3 vollzogenen Verfahrensschritte führen zu den aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlichen Parametern, nämlich Kappazahl [-], Weißgrad [% ISO], Viskosität [ml/g] und Hemicellulosegehalt [%].

**Tabelle** 

Verfahrensschritt	Kappazahl [-]	Weißgrad	Viskosität	Hemicellulose
		[% ISO]	[ml/g]	[%]
Dampfdruckbeh.	>150	<10	n.b.	5,0
Alkaliextraktion	49	16,3	520	4,4
O2-Delignifizie-	8,9	47,6	427	4,2
rung				
Bleiche	0,4	91,3	335	n.b.

#### Interpretation dieser Werte:

Die Kappa-Zahl stellt ein Maß für den restlichen Ligningehalt dar. Der Weißgrad in % wird bestimmt nach TAPPI. Die angegebene Kappa-Zahl von 0,4 zeigt ein hohes Qualitätsmaß. Entsprechendes gilt auch für den Weißgrad von 91,3 % ISO. Die Viskosität steht in Korrelation zum DP (Polymerisationsgrad) der Cellulose des Fertigerzeugnisses. Sie wird nach der Scan-Vorschrift SCAN-CM 15:88 bestimmt. Die Tabellenwerte zeigen, daß der restliche Anteil an Hemicellulose ausreichend niedrig liegt. Somit ist der erhaltene Chemiezellstoff in der chemischen Industrie zum Einsatz als Rohstoff besonders geeignet. Insbesondere erfüllt er nach der Bleiche die höchsten Anforderungen.

\* \* \*

-11-

#### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Gewinnung von Chemiezellstoff aus Hackschnitzeln von Holz mit einer Dampfdruckbehandlung und anschließender Entfernung der Hemicellulosen sowie des Lignins, dadurch gekennzeichnet, daß die Hackschnitzel mit einer wäßrigen Lösung einer phenolischen Verbindung imprägniert, die imprägnierten Hackschnitzel bei einer Sattdampftemperatur von etwa 160 bis 230°C einer Dampfdruckbehandlung unterzogen und die Hemicellulosen sowie das Lignin entfernt werden.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hemicellulosen durch Waschen mit einem wäßrigen Medium, insbesondere reinem Wasser, entfernt und anschließend der Ligninanteil des erhaltenen feuchten Faserstoffes mit einer wäßrigen alkalischen Lösung extrahiert wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Sattdampftemperatur von etwa 180 bis 220 °C eingehalten wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion des Ligninanteils bei erhöhter Temperatur, insbesondere in einem Temperaturbereich von etwa 50 bis 100°C, durchgeführt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hackschnitzel mit einer 0,1 bis 3 gew.-%igen wäßrigen Lösung von  $\beta$ -Naphthol, insbesondere mit einer 0,5 bis 1,0 gew.-%igen Lösung von  $\beta$ -Naphthol imprägniert werden.
- 6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dampfdruckbehandlung während einer Zeitspanne von etwa 5 bis 30 min, insbesondere etwa 10 bis 20 min, durchgeführt wird.

- 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere etwa 2 bis 4 Gew.-% phenolische Verbindung, bezogen auf atro Hackschnitzel, eingesetzt werden.
- 8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Imprägnierlösung zusätzlich etwa 0,03 bis 2,0 Gew.-% Säure zugesetzt werden.
- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure 4-Hydroxy-Benzoesäure in einer Menge von etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-% und/oder Ameisensäure in einer Menge von etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% eingesetzt werden.
- 10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Extraktion etwa 4 bis 12 Gew.-%, insbesondere etwa 7 bis 9 Gew.-% Alkalihydroxid, bezogen auf atro Faserstoff, eingesetzt werden.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid Natriumhydroxid eingesetzt wird.
- 12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die weitgehend von Lignin und Hemicellulosen befreiten Faserstoffe in üblicher Weise einer Lignin entfernenden Bleiche unterzogen werden.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Rahmen einer chlorfreien Bleichsequenz gebleicht wird.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei der chlorfreien Bleichsequenz Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxid herangezogen werden.

-13-

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Bleichsequenz eingehalten wird: 1. Alkalisauerstoffstufe (O), 2. Komplexbildnerbehandlung (Q), 3. sauerstoffverstärkte Peroxidbehandlung (OP), 4. Ozonbleichstufe (Z), 5. Komplexbildnerbehandlung (Q) und 6. abschließende Peroxidbleichstufe (P).

\* \* \*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. Jonal Application No PCT/EP 99/07441

		PCT/EP 99	/0/441
A. CLASS IPC 7	D21C1/00 D21C3/00 D21C11/	/00	
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification by D21C	ation symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that		
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data b	pase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	elevant passages	Relevant to claim No.
X	WAYMAN, M.; LORA, J.H.: "Aspen autohydrolysis-The effects of 2-and other aromatic compounds." TAPPI,	-naphthol	1,3,5-7, 12
	vol. 61, no. 6, June 1978 (1978- 55-57, XP002126571 US the whole document	-06), pages	
Υ			2,4,11
Υ	WAYMAN, M.; LORA, J.H.: "Autohydrolysis-extraction: a ne to sulfur-free pulping." TAPPI,	w approach	2,4,11
	vol. 88, no. 12, December 1978 ( pages 88-89, XPOO2126572 US	1978-12),	
	the whole document		
		-/	
رننا	her documents are listed in the continuation of box C.	γ Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing d "L" docume which citation "O" docume other n "P" docume later th	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an inventive and ocument is combined with one or moments, such combination being obvious in the art.  "&" document member of the same patent.	the application but cory underlying the laimed invention be considered to cument is taken alone laimed invention ventive step when the re other such docu-us to a person skilled family
	actual completion of the international search  2 December 1999	Date of mailing of the international sea	irch report
	nailing address of the ISA	12/01/2000 Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bernardo Noriega,	F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .tional Application No
PCT/EP 99/07441

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
	EP 0 273 759 A (NESTE OY) 6 July 1988 (1988-07-06) page 2, line 44 -page 3, line 14	1-11		
	EP 0 043 342 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 6 January 1982 (1982-01-06) the whole document	1-11		
		,		
		·		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 99/07441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0273759 A	06-07-1988	FI 865360 A AT 66974 T CA 1281714 A DE 3772741 A JP 63175188 A NO 875428 A,B, ZA 8709483 A	01-07-1988 15-09-1991 19-03-1991 10-10-1991 19-07-1988 01-07-1988 14-05-1988
EP 0043342 A	06-01-1982	AT 5541 T BR 8103885 A CA 1167204 A FI 811894 A,B, JP 57051889 A OA 6842 A US 4511433 A ZA 8104137 A ZW 14381 A	15-12-1983 09-03-1982 15-05-1984 21-12-1981 26-03-1982 28-02-1983 16-04-1985 24-11-1982 24-03-1982

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ..ionales Aktenzeichen PCT/EP 99/07441

	<b>-</b>	101/E1	99/0/441
A. KLASS IPK 7	D21C1/00 D21C3/00 D21C11/0	00	
	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
IPK 7	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb D21C	ole )	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten (	Sebiete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwe	ndete Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*		n desir October	
	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WAYMAN, M.; LORA, J.H.: "Aspen autohydrolysis-The effects of 2-r and other aromatic compounds." TAPPI.	naphthol	1,3,5-7, 12
	Bd. 61, Nr. 6, Juni 1978 (1978-06) 55-57, XP002126571 US	5), Seiten	
Y	das ganze Dokument		2,4,11
Y	WAYMAN, M.; LORA, J.H.: "Autohydrolysis-extraction: a new to sulfur-free pulping." TAPPI, Bd. 88, Nr. 12, Dezember 1978 (19) Seiten 88-89, XP002126572 US		2,4,11
	das ganze Dokument		
	-	-/	
entn	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	)
"A" Veröffer aber n "E" älteres Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausge! "O" Veröffe eine B	ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ein Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Anmeldung nicht kollidiert, sonde Erfindung zugrundeliegenden Pr Theorie angegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer kann allein aufgrund dieser Veröfentlichung von besonderer erfinderischer Tätigkeit beruhene "Y" Veröffentlichung von besonderer kann nicht als auf erfinderischer werden, wenn die Veröffentlichu Veröffentlichungen dieser Kateg	em nur zum Verständnis des der rinzips oder der ihr zugrundeliegenden Bedeutung; die beanspruchte Erfindung iffentlichung nicht als neu oder auf die betrachtet werden Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Tätigkeit beruhend betrachtet ng mit einer oder mehreren anderen one in Verbindung gebracht wird und
dem b	NillCNUNG, GI6 vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fach  *& Veröffentlichung, die Mitglied den	selben Patenttamilie ist
	2. Dezember 1999	Absendedatum des international 12/01/2000	ien Hecherchenberichts
	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevolkmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bernardo Norie	ga, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/07441

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	99/0/441
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Ą	EP 0 273 759 A (NESTE 0Y) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Seite 2, Zeile 44 -Seite 3, Zeile 14	1-11
,	EP 0 043 342 A (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 6. Januar 1982 (1982-01-06) das ganze Dokument	1-11
·	<del></del>	·
	•	
	·	
ļ		
	•	
	•	

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröftentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. .onales Aktenzeichen PCT/EP 99/07441

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0273759 A	06-07-1988	FI 865360 A AT 66974 T CA 1281714 A DE 3772741 A JP 63175188 A NO 875428 A,B, ZA 8709483 A	01-07-1988 15-09-1991 19-03-1991 10-10-1991 19-07-1988 01-07-1988 14-05-1988
EP 0043342 A	06-01-1982	AT 5541 T BR 8103885 A CA 1167204 A FI 811894 A,B, JP 57051889 A OA 6842 A US 4511433 A ZA 8104137 A ZW 14381 A	15-12-1983 09-03-1982 15-05-1984 21-12-1981 26-03-1982 28-02-1983 16-04-1985 24-11-1982 24-03-1982